



## Ecologia Química

José Roberto Trigo

Volker Bittrich

Maria do Carmo Amaral

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Biologia

Anita J. Marsaioli \*

anita@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

### Informações do Artigo

#### *Histórico do Artigo*

Criado em Setembro de 1999

Atualizado em Março de 2000

#### *Palavras-Chaves*

Ecologia  
Interações tróficas  
Interações não tróficas  
Hormônios  
Feromônios  
Metabólitos

### Resumo

Neste texto, pretende-se transmitir aos leitores a sofisticação da química envolvida na interação entre os organismos de um ecossistema. Muito embora os seres humanos gostem de atribuir a si próprios a exclusividade do uso da química, os exemplos que serão abordados nesta matéria indicam claramente que a realidade está longe de ser esta.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

### O que é ecologia química

Ecologia foi definida em 1866 por Ernst Haeckel [1] como a ciência que estuda interações entre os organismos e entre organismos e seu ambiente. O estudo de substâncias químicas mediadoras de interações entre organismos é chamado de Ecologia Química. Segundo Feeny [2] as raízes da Ecologia Química podem ser traçadas desde Theophrastus, naturalista grego, o qual em seu livro “Investigações sobre plantas, Livro IV,c.”, datado de 300 AC, descreve: “Todas as árvores têm vermes, mas algumas têm menos, como o figo e a maçã, e algumas mais, como

a pera. Geralmente, aquelas que são menos consumidas pelos vermes são as que têm um suco acre amargo”.

Só no final do século XVIII, as interações entre plantas e insetos começaram a ser estudadas cientificamente. O primeiro cientista a desenvolver trabalhos na área de ecologia floral, a parte da ecologia que trata do processo da polinização das flores, é sem dúvida o alemão C.K. Sprengel. Em 1793 ele escreveu uma obra importante [3], “A descoberta do segredo da natureza na morfologia e fertilização das flores”, onde mostrou pela primeira vez que, ao contrário do pensamento corrente na época, as flores

\* Autor para contato

não foram concebidas pela natureza com a finalidade de enfeitar, mas possuem um papel importante na reprodução das plantas, através da disponibilização de néctar e pólen. Talvez não o acaso e sim a lógica tenha levado Sprengel, um autodidata que chamava a si mesmo um “botânico filosófico”, a sugerir que a finalidade da coloração e dos aromas das flores era de atrair polinizadores. Ele descreveu que certas flores marrons (p.e. *Stapelia*, **Figura 1**), que possuem um aroma semelhante ao de carniça (o qual não combina com a idéia de dar alegria para os seres humanos), atraíam certas moscas, que geralmente se encontram em carniça. Visitando as flores, as moscas desempenham assim o papel de polinizador. As idéias modernas de Sprengel foram pouco aceitas pelos seus contemporâneos e só 70 anos depois, o próprio Charles Darwin descobriu a grande importância de sua obra.



Figura 1 - *Stapelia* sp.

Na virada do século XIX, um dos autores citados na revisão de Feeny [2] como um dos pioneiros a apresentar uma visão do papel das substâncias químicas mediadoras das interações entre insetos e plantas foi A. P. de Candolle [4] (1778-1841). Este autor, professor de Zoologia na Université de Genève na Suíça, publicou em 1804 um livro chamado “Essai. Sur les propriétés médicinales des plantes, comparées avec leurs formes extérieures et leur classifications naturelles”. Neste livro, A. P. de Candolle correlacionou os padrões de ataques por herbívoros a plantas com as classes de substâncias químicas nelas contidas. de Candolle diferenciou herbívoros *monófagos*<sup>1</sup> e *polífagos*<sup>2</sup>, descrevendo monofagia como um extremo, e mostrando que muitas espécies de insetos se alimentam de gêneros ou famílias específicas de plantas (*oligofagia*<sup>3</sup>).

<sup>1</sup>**Monofagia:** quando um herbívoro se alimenta de somente uma espécie de planta, mas o termo é usualmente aplicado para incluir espécies que se alimentam de plantas de um único gênero.

<sup>2</sup>**Polifagia:** quando um herbívoro se alimenta de um grande número de plantas de diferentes famílias.

<sup>3</sup>**Oligofagia:** quando um herbívoro se alimenta de plantas de diferentes gêneros dentro de uma mesma família.

Ele sabia que animais domésticos são majoritariamente polívoros, mas que características morfológicas das plantas, como a presença de espinhos e dureza foliar, poderiam proteger algumas plantas de ataques. Ele também observou que cavalos não comem crucíferas (família à qual pertence a couve). Sua conclusão foi que “la nature ne semble-t-elle pas nous dire elle même que les sucs des espèces congénères jouissent des propriétés analogues!” e “les sucs secrétés par les plantes du même genre ou de même famille, sont doués des mêmes propriétés alimentaires”, isto é, substâncias encontradas em grupos relacionados (mesma família, mesmo gênero) contêm propriedades similares. A. P. de Candolle estudou principalmente a interação estreita entre borboletas do gênero *Pieris* (*Pieridae*) e as plantas que são utilizadas pelas larvas destas borboletas, as crucíferas, sugerindo que as substâncias químicas hoje conhecidas como glucosinolatos estavam envolvidas nesta especificidade.

A afirmação feita por de Candolle [4], de que glucosinolatos estariam envolvidos na interação entre borboletas do gênero *Pieris* e crucíferas, foi confirmada experimentalmente mais de um século depois por Verschaffelt [5]. Este autor provou experimentalmente que a especificidade ao hospedeiro pode ser mediada por substâncias químicas de plantas. Verschaffelt verificou que larvas da borboleta da couve *Pieris brassicae* e *P. rapae* alimentavam-se de folhas de plantas não-hospedeiras que tinham sido tratadas com suco de crucíferas, sua planta hospedeira normal. O mesmo efeito era obtido quando plantas não-hospedeiras eram tratadas com uma solução pura de alilglucosinato. Como a planta hospedeira das larvas de *Pieris* continham um variedade de glucosinolatos, Verschaffelt [5] concluiu que a larva “era claramente atraída por aquela classe de substâncias”.

## Substâncias ecológicas

Ao longo dos anos 60-70, diversos autores definiram a nomenclatura do papel de substâncias químicas envolvidas nas interações dos organismos [6-8]. O termo normalmente utilizado para estas substâncias é semioquímicos [9,10]. Recentemente, Dicke & Sabelis [11] propuseram o termo infoquímicos, ao invés de semioquímicos, levando

em consideração o caráter benéfico ou prejudicial, do ponto de vista evolutivo, de substâncias químicas nestas interações. Infoquímicos são substâncias que, dentro de um contexto natural, transmitem informações numa interação entre indivíduos, produzindo uma resposta comportamental ou fisiológica, a qual pode ser vantajosa ou desvantajosa. O termo infoquímico envolve o critério de emissor, o qual não era considerado na definição de semioquímicos, onde o critério de organismo produtor era fundamental [11]. Só para exemplificar como este conceito é importante, imaginem uma situação na qual microorganismos produzem substâncias no intestino de um inseto ou organismo 1, e esta substância é mediadora de uma interação entre o organismo 1 e outro organismo (organismo 2). Dessa forma, só interessa quem emite a substância e não quem a produz.

Entretanto, é importante comentar que a polêmica continua e recentemente foi publicada uma revisão onde os autores justificam que o termo mais apropriado [12] é semioquímicos.

Os infoquímicos ou semioquímicos são classificados como feromônios e aleloquímicos. Feromônios são substâncias que mediam interações entre organismos da mesma espécie, conferindo vantagens adaptativas para o organismo emissor (feromônio +/-), para o organismo receptor (feromônio -/+), ou para ambos (feromônio +/+). São classificados como, dentre outros, feromônios sexuais, de defesa, de recrutamento e de trilha [13-15]. Aleloquímicos são infoquímicos que mediam interações entre indivíduos pertencentes a espécies distintas, e são subdivididos em:

- Alomônios (+/-): Infoquímicos que são pertinentes à biologia de um organismo (organismo 1) que, quando em contato com um indivíduo de outra espécie (organismo 2), são favoráveis para o organismo 1 mas não para o organismo 2. Por exemplo, flores de *Dracula chestertonii* emitem aroma semelhante a alguns cogumelos e atraem moscas-fêmeas, genericamente conhecidas como moscas de fungos, as quais normalmente ovipositam nos recipientes nutritivos desses fungos que são fonte alimentar para as futuras larvas. Ao visitar as flores de *Dracula chestertonii*, as moscas agem como polinizadores, porém as larvas, ao eclodirem, morrem por escassez de alimento [16].
- Cairomônios (-/+): Infoquímicos que são pertinentes à biologia de um organismo (organismo 1) que, quando em contato com um indivíduo de outra espécie (organismo 2), são favoráveis para o organismo 2, mas não para o organismo 1. Isso seria, por exemplo, o caso

de voláteis emitidos pelo milho (fenilacetaldéido, 1, e 3-metilbutan-1-ol, 2) e frutas maduras (etileno, 3), os quais atraem e estimulam a produção do feromônio sexual ((Z)-11-hexadecenal, 4) de mariposas fêmeas de *Helicoverpa zea*. A atração dos machos só é eficiente quando, junto ao feromônio da fêmea, encontra-se o acetato de (Z)-3-hexenila 5 (que age sinergisticamente), componente volátil comumente emitido por plantas de folhas verdes, às quais poderão servir de fonte alimentar para a futura prole (larvas) (Figura 2) [17].

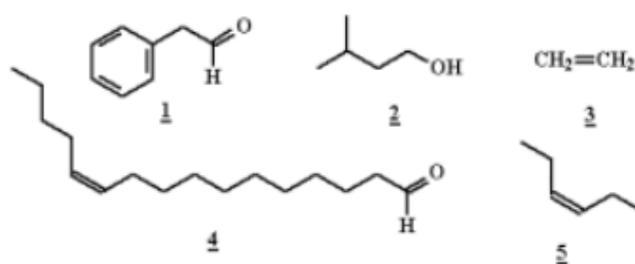


Figura 2 - Estruturas de infoquímicos envolvidos na relação entre o milho (*Zea mays*) e mariposas *Helicoverpa zea*.

- Sinomônios (+/+): Infoquímicos que são pertinentes à biologia de um organismo (organismo 1) que, quando em contato com um indivíduo de outra espécie (organismo 2), são favoráveis para ambos os organismos. O exemplo típico seria dos voláteis emitidos pelo milho *Zea mays* que, quando atacado por herbívoros (lagartas da mariposa *Spodoptera exigua*), atraem fêmeas da vespa *Cortesia marginiventris*, a qual é um parasitoide natural destas lagartas [18].

É importante lembrar que, dependendo do contexto, um mesmo composto químico pode pertencer a categorias distintas de infoquímicos. Por exemplo, flores do gênero *Ophrys* (*Orchidaceae*) emitem compostos voláteis de estrutura idêntica ao feromônio sexual de certas abelhas ou vespas, as quais visitam essas flores, assumindo que se trata de um parceiro sexual, tornando-se dessa forma os polinizadores [19]. Nesse caso (relação inseto-planta), os compostos voláteis que simulam os feromônios sexuais seriam classificados como alomônios.

## Métodos químicos

Os métodos tradicionais de análise de metabólitos secundários de plantas envolvem a extração de material seco ou fresco, com solventes orgânicos ou mistura hidroalcoólica. Em se tratando de ecologia química, o

material fresco é primordial, pois o material seco pode perder grande parte de compostos ativos. O extrato bruto resultante da evaporação do solvente é fracionado em colunas cromatográficas de baixa ou alta eficiência utilizando vários tipos de fases estacionárias (sílica, sílica modificada, resinas do tipo LH-20, celulose e alumina entre outras) e fases móveis adequadas. As frações assim obtidas são submetidas a vários métodos espectroscópicos de identificação (ultravioleta, infravermelho, ressonância magnética nuclear, espectrometria de massas e difração de raios-X). Para a amostragem dos voláteis, utiliza-se tradicionalmente a hidrodestilação, o arraste a vapor, o “enfleurage”, injeção direta de glândulas de animais e flores [20], os quais são normalmente analisados por cromatografia a gás acoplada a um espectrômetro de massas. Os avanços das técnicas analíticas de amostragem (“head space” estático, “head space” dinâmico [17], micro extração em fase sólida [21],) associados às técnicas mais eficientes de separação e detecção (cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas, cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas ou ressonância magnética nuclear) permitem atualmente trabalhar na identificação de compostos liberados em misturas complexas, por plantas, animais e microorganismos em quantidades reduzidas (faixa de mili a picogramas).

## Bioensaios

Embora uma grande variedade de substâncias químicas foram encontradas em vários organismos a atividade biológica geralmente não é comprovada através de métodos químicos, mas sim biológicos. Experimentos que investigam o papel destas substâncias em um contexto biológico, ecológico e/ou evolutivo são chamados de bioensaios. Não se encontra na literatura uma definição para bioensaio, entretanto é consenso que os bioensaios devam ser os mais fiéis possíveis, em termos metodológicos, ao sistema que está sendo estudado. Focalizando o estudo de interações entre plantas-insetos (fitófagos-inimigos naturais-predadores ou parasitóides) os bioensaios poderiam ser divididos em:

1. Bioensaios para se verificar a atividade de substâncias químicas em interações planta-inseto [22-24], tais como: atração de insetos por determinadas substâncias químicas geradas por plantas, taxas de consumo de plantas e sobrevivência de insetos no campo, índices de consumo de plantas, taxa de consumo relativa versus taxa de crescimento relativa, desenvolvimento

do ciclo de vida, biocromatografia.

2. Bioensaios para se verificar a atividade de substâncias químicas em interações inseto-inseto [25], tais como: ensaios de atração no campo, armadilhas, túnel de vento, métodos fisiológicos ou eletrofisiológicos.
3. Bioensaios para se verificar a atividade de substâncias químicas em interações inseto fitófagos-inimigos naturais [26], tais como: ensaios no campo, métodos eletrofisiológicos (eletroantenograma).

## Interações tróficas

As interações entre os organismos que compõem um ecossistema são classificadas como [1]:

1. Relações simbióticas onde os organismos vivem intimamente associados e são classificadas como: a) mutualismo (interações que beneficiam ambas as espécies), b) comensalismo (interações que beneficiam um organismo e não afetam o outro).
2. Relações tróficas, as quais estão diretamente relacionadas à cadeia alimentar dos organismos envolvidos e são subdivididos em: a) herbivoria, b) predação e parasitismo (beneficiam um organismo e prejudicam o outro).
3. Relações de competição, as quais envolvem, por exemplo, competição por território e recursos alimentares.

Um exemplo interessante de interação trófica é o caso do feijão-vagem (*Phaseolus lunatus*), do ácaro-aranha herbívora (*Tetranychus urticae*) e do ácaro carnívoro (*Phytoseiulus persimilis*), estudado por Dicke e colaboradores [27], os quais observaram que os ácaros carnívoros patrulham aleatoriamente diversas plantas, à procura de suas presas. Entretanto, atraídos por sinais químicos, são capazes de diagnosticar quais são as plantas infestadas ou não por ácaros-aranhas herbívoros (*Tetranychus*). Foi provado que o sinal químico, o homoterpeno 4,8-dimetil-1,3,7-nonatrieno 6 (**Figura 3**) [28] detectado pelos ácaros-carnívoros, não é um caimônio emitido pelo ácaro-aranha herbívoro e sim um sinomônio emitido pela planta atacada. Neste contexto, é importante ressaltar a contribuição de Alborn [29-30], o qual evidenciou que este fenômeno ocorria também no milho e que a emissão do sinomônio é estimulada pela secreção oral destes herbívoros, a qual contém N-(17-hidroxilolenol)-L-

glutamina, vulgarmente denominada de volicitina. Este mecanismo foi comprovado recentemente com marcadores isotópicos.

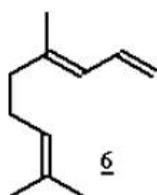


Figura 3 - 4,8-dimetil-1,3,7-nonatrieno 6.

Assim como o milho e o feijão do exemplo anterior, outras plantas superiores utilizam diferentes mecanismos e compostos químicos em estratégias de defesa contra herbívoros. Muitas vezes, plantas anuais possuem uma química de defesa diferente das plantas lenhosas perenes, de maneira e também árvores de crescimento rápido podem apresentar defesa

química distinta das árvores de crescimento lento. Feeny [31] lançou a hipótese que a defesa química seria distinta em plantas ou partes da planta que pudessem escapar à herbivoria através de um fenômeno temporal (plantas sazonais) e/ou espacial. Para as plantas sazonais, a defesa química seria preferivelmente qualitativa (alcalóides, furocumarinas etc) e de baixo investimento de nutrientes, já que a defesa pode ou não ser necessária. Nas plantas perenes, a defesa deve ser mais eficiente e quantitativamente mais representativa (por exemplo, taninos). Neste caso, o investimento de nutrientes é maior, e outros fatores como solos pobres ou ricos irão influenciar a disponibilidade dessas substâncias, e conseqüentemente a sobrevivência da espécie e sua história evolutiva.

### Interações não tróficas

Como foi citado acima, os infoquímicos entre planta e herbívoros receberam uma atenção especial, entretanto existem outras interações que tem por base o mutualismo. Dentro deste enfoque a polinização mediada por insetos e animais é uma das relações importantes. A comunicação química entre os polinizadores e as flores inicia-se, de forma geral, pelos compostos voláteis liberados, que sinalizam para borboletas, abelhas, moscas, besouros, morcegos a presença de uma recompensa (néctar, resinas, óleos), a qual é retirada pelo animal que poliniza a flor. Por exemplo, as flores de *Clusia* (Figura 4) produzem aromas (normalmente ricos em mono e sesquiterpenos) que atraem abelhas ou outros insetos, e como recompensa oferecem, frequentemente, uma resina [32], na qual predominam compostos poliisoprenilados cujas estruturas genéricas estão indicadas na Figura 5.



Figura 4 - *Clusia renggerioides* masc com abelha coletando resina.

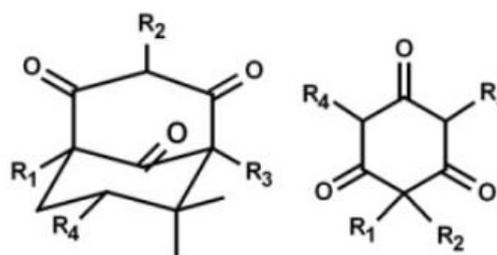


Figura 5 - Estruturas genéricas dos compostos encontrados nas resinas de *Clusia*.

Estas resinas [33] são utilizadas pelas abelhas solitárias ou sociais para construção e proteção de seus ninhos. A proteção contra alguns microorganismos foi verificada através da atividade inibidora das resinas no crescimento de diversos microorganismos. Por outro lado, através do isolamento de fungos presentes no corpo de abelhas coletoras da resina, foi possível observar que estas resinas auxiliavam na seleção dos microorganismos em convívio com as abelhas. Assim, os fungos isolados das abelhas são resistentes à ação antimicrobiana das resinas florais, e produzem substâncias bactericidas. Estas últimas observações levam a crer que os fungos isolados são simbiontes e, junto com as resinas, protegem as abelhas do ataque de microorganismos patogênicos. Este é um exemplo onde a química (dos compostos do tipo I e II) está relacionando os reinos *Plantae*, *Animalia* e *Fungi*. Em alguns casos, o sinal químico e a recompensa para os polinizadores são uma mesma substância. Este é o caso dos óleos altamente aromáticos das flores de várias orquídeas e de algumas outras plantas, como recentemente observado em flores de *Tovomita* (*Guttiferae*) [34], que são coletados por machos de abelhas da tribo Euglossini (Figura 6).

Entretanto, vale aqui uma observação que os exemplos acima podem levar a conclusões errôneas de que essas flores desenvolveram a oferta de resinas com o único propósito de atrair polinizadores. Foi demonstrado entretanto

por Armbruster [35] que no gênero *Dalechampia* (*Euphorbiaceae*), a primeira função das resinas florais (compostas por triterpenos) era de defesa contra herbívoros e/ou micróbios. Mais tarde, com a evolução do gênero, a resina passou a servir de recompensa para polinizadores. Este exemplo demonstra o quão importante é o conhecimento da filogenia do grupo de organismos em estudo. Na ecologia química, é necessário pois, entender a evolução dos compostos químicos, bem como a evolução de sua interação com os animais.



Figura 6 - Machos de abelhas da tribo *Euglossini* coletando óleo de flores de *Tovomitia* (Guttiferae).

Exemplos de infoquímicos que participam de interações não tróficas dentro da água são mais raros, refletindo a maior dificuldade de se estudar as relações entre organismos neste ambiente, uma vez que a diversidade de substâncias no mar e nas lagoas deve ser comparável à terrestre. Um exemplo clássico de infoquímico de ambiente aquático é a (-) - sirenina 7, (Figura 7). Este feromônio sexual quirál é liberado pelos gametas mononucleados femininos dos *Allomyces macrogynus* (fungo saprófita, presente em água doce, responsável pela degradação de resíduos orgânicos), o qual atrai os gametas masculinos em concentrações de  $10^{-10}$  M. Somente o isômero levógiro é ativo. Tão logo o gameta masculino se aproxima do gameta feminino, ele destrói a sirenina, cujo nome foi inspirado na mitologia grega, referindo-se às sereias que atraíam os navegadores [36].

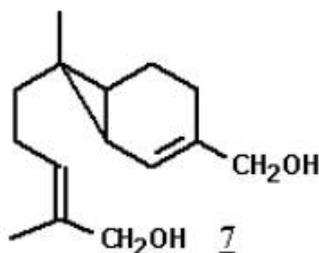


Figura 7 - (-) sirenina 7.

## Outras interações

Dentro desse tópico, os estudos de William Fenical (Scripps Institution of Oceanography, San Diego, Estados Unidos) foram de capital importância, e despertaram os pesquisadores do mundo inteiro para as associações complexas entre bactérias marinhas e os outros organismos de ambiente aquático. Foram observadas, entre outras evidências químicas, que ovos e lâminas de camarões e algas, respectivamente, escapam do ataque de bactérias patogênicas através da ação de compostos antibióticos liberados por bactérias simbióticas. Um outro exemplo clássico são os isotiocianatos sesquiterpênicos 8 (Figura 8), sequestrados por nudibrânquios (moluscos sem carapaça protetora) na dieta alimentar (esponjas das ordens Axinellida, Halicondrida e Lithistida) [37]. As cores aposemáticas sinalizam aos predadores a periculosidade destes organismos.

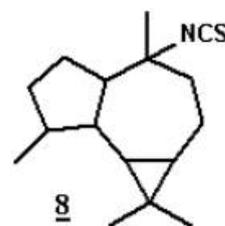


Figura 8 - Isotiocianato sesquiterpênico, 8.

Outro exemplo de substâncias sequestradas que atuam tanto em interações tróficas quanto não tróficas são os alcalóides pirrolizidínicos 9 (Figura 9). Estes compostos do metabolismo secundário de plantas atuam na mediação química de interações ecológicas entre estas, insetos herbívoros e seus inimigos naturais [38-41]. Os APs são encontrados principalmente em *Asteraceae* (principalmente *Eupatorium* e *Senecio*), *Boraginaceae* (*Heliotropium*), *Leguminosae* (*Crotalaria*) e *Apocynaceae* (*Prestonia* e *Parsonsia*) [42]. Alcalóides pirrolizidínicos ocorrem geralmente como ésteres de uma base necina e um ácido néxico (monoésteres, diésteres de cadeias abertas, diésteres macrocíclicos - sendo que a base necina pode apresentar ou não insaturação na posição 1,2). Um grande número de insetos pertencentes a diversas ordens, como *Lepidoptera*, *Coleoptera*, *Orthoptera* e *Homoptera*, são conhecidos por sequestrar APs de plantas [42]. A defesa química devida a APs nestes insetos é bem conhecida contra um grande número de diferentes predadores, incluindo várias aranhas [43-49], formigas [50], lagartos [51] e pássaros [53-54].

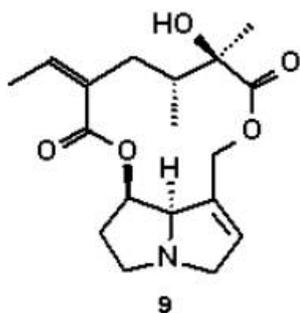


Figura 9 - Alcalóide de um alcaloide pirrolizidínico 9.

Vasconcellos-Neto e Lewinsohn [42] mostraram que a aranha *Nephila clavipes* discrimina adultos de borboletas da sub-família Ithomiinae e Danainae, liberando-os ilesos de sua teia. Estes autores sugeriram que a discriminação ocorria devido a substâncias químicas presentes nestes insetos, e Brown [44] mostrou que os responsáveis pela liberação de borboletas Ithomiinae por *N. clavipes* são os alcalóides pirrolizidínicos (Figura 10). Trigo e Chemin [49], em experimentos de dosagem e estrutura versus atividade anti-predação de APs, verificaram que N-óxidos apresentam uma maior atividade contra *Nephila* do que as suas respectivas bases livres.



Figura 10 - Borboletas Ithomiinae visitando flores de *Heliotropium*, uma planta que contém alcalóides pirrolizidínicos.

Entre os insetos herbívoros, machos de algumas espécies de lepidópteros utilizam estes alcalóides como precursores de feromônios, nos quais a quantidade de feromônios nos machos é um indicativo para fêmeas de que estes estão melhor protegidos contra predadores, uma vez que a quantidade destes feromônios está diretamente relacionada com a quantidade de alcalóides em seus tecidos.

Com esse breve relato esperamos ter fornecido aos leitores uma visão da ecologia química e transmitir o quanto deste universo continua sem explicação e

aguarda ser desvendado. Muito da nossa dificuldade nesse campo provem do fato dos humanos basearem suas comunicações em sinais visuais e sonoros e poucos sinais químicos, enquanto que a maioria dos outros seres utiliza extensivamente os recursos químicos.

## Referências Bibliográficas

1. **Stiling, P.D.**, "Ecology, Theories and Applications" Prentice Hall, New Jersey, 1996.
2. **Feeny, P.P.**, "Herbivores. Their interactions with secondary plant metabolites. Vol.II. Ecological and evolutionary processes.", G. A. Rosenthal, M. R. Berenbaum Eds.). Academic Press, NY, 1992.
3. **Sprengel, C.K.**, "Das entdeckte Geheimnis der Natur im Bau und in der Befruchtung der Blumen.", Friedrich Vieweg Berlin, 1793.
4. **de Candolle, P.**, "Essai. Sur les propriétés médicinales des plantes, comparées avec leurs formes extérieures et leur classification naturelle.", Didot Jeune, Paris. 1804.
5. **Verschaffelt, E.**, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1911, 13: 536
6. **Karlson, P.; Lüscher, M.**, Nature, 1959, 183:155
7. **Sondheimer, E.; Simeone, J.B.**, (Eds.), "Chemical Ecology", Academic Press, N. York, 1970.
8. **Whittaker, R.H.; Feeny, P.P.**, Science, 1971, 171: 757
9. **Nordlund, D.A.; Lewis, W.J.**, J. Chem. Ecol., 1976, 2: 211
10. **Mori, K.**, J. Eur. Org. Chem., 1998, 1479-1489.
11. **Dicke, M.M.; Sabelis, W.**, Func. Ecol., 1988, 2:131
12. **Hick, A.J.; Lusznjak, M.C.; Pickett, J.A.**, Nat. Prod. Rep. , 1999, 16:39-54

13. **Wilson, E.O.; Hooldobler, B.**, "The Ants", Harward University Press, 1990.
14. **Cardé, R.T.; Bell, W.J.**, "Chemical ecology of insects 2.", Chapman and Hall, NY, 1995.
15. **VanderMeer, R.K.; Breed, M.D.; Wilson,; Espelie, M.L.K.E.**, (Eds.), "Pheromone communication in social insects. Ants, wasps, bees, and termites.", Westview Press, Colorado, 1998.
16. **Kaiser, R.**, "The Scent of Orchid, Olfactory and Chemical Investigations." Elsevier, NY, 1993.
17. **Oldham, N.J.; Boland, W.**, *Naturwissenschaften*, 1996, 83: 248-254.
18. **Schröder, F.**, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 1998 , 37: 1213-1216.
19. **Harborne, J.B.**, "Introduction to Ecological Biochemistry", Academic Press , NY, 1998.
20. **Walradt, J.P.**, "Fragrance Chemistry , The Science of the Sense of Smell.", Ed. Ernst T. Theimer, Academic. Press, NY, 1982.
21. **Pawliszyn, J.**, "Solid Phase Microextraction Theory and Practice.", Wiley-VCH, NY, 1997.
22. **Escoubas, P.; Lajide, L.; Mizutani, J.**, *Entomol. Exp., Appl.*, 1993, 66: 99-107.
23. **Escoubas, P.; Fukushi, Y.; Lajide, L.; Mizutani, J.**, *J. Chem. Ecol.*, 1992, 18: 1819-1832.
24. **J. S. Miller, P. Feeny.** *Oecologia* (Berlin), 1983, 58: 332-339
25. **Paine, T.L.; Birch, M.C.; Kennedy C.E.J.** (eds.). "Mechanism in insect olfaction.", Oxford Science Publ., 1986.
26. **Brown Jr., K. S.**, *Rev. Bras. Biol.*, 1985, 44: 435.
27. **Dicke, M.; Sabelis, M.W.; Takabayashi, J.; Bruin, J.; Posthumus, M.A.**, *J. Chem. Ecology* , 1990, 16: 3091-3118.
28. **Bohland**, *Phytochemistry*, 1995, 785-790.
29. **Alborn, H.T.**, *Science* , 1997, 276: 945-949.
30. **Pare, P.W.; Alborn, H.T.; Tumilson, J.H.**, "Proceedings of the Nacional Academy of Sciences of the United States of America", 1998, 95: 13971-13975.
31. **Feeny, P.**, *Recent Advances in Phytochemistry*, 1976, 10:1.
32. **Bittrich, V.; Amaral, M. C. E.**, *Kew Bull.*, 1996, 51: 681.
33. **de Oliveira, C. M. A.; Bittrich, V.; Vencato, I.; Marsaioli, A. J.**, *Tetrahedron Letters*, 1996, 37: 6427-6430; **de Oliveira, C.M.A.; Porto, A. L.M.; Bittrich, V.; . Marsaioli, A. J.**, *Phytochemistry*, 1999, 1073-1074.
34. **Nogueira, P.C. D.; Marsaioli, A.J.; Amaral, M. C.; Bittrich V.**, *Phytochemistry* , 1998, 49: 1009-1012.
35. **Armbruster, W.S.**, *Ann Missouri Bot. Garden*, 1994, 81: 302-316.
36. **Carlile, M.J.; Watkinson, S.C.**, "The fungi.", Academic Press, London, 1994.
37. **Fattorusso, E.; Magno, S.; Mayo, L.; Santacroce, C.; Sica, D.**, *Tetrahedron* , 1975, 31: 269.
38. **Boppré, M.**, *J. Chem. Ecol.*, 1990, 16: 165-185
39. **Brown Jr., K.S.; Trigo, J. R.**, *The Alkaloids*, 1995, 47: 227-356.
40. **Hartmann, T.; Witte, L.**, "Alkaloids: chemical and biological perspectives.", Oxford, Pergamon Press, 1995.
41. **Schulz, S.**, *Eur. J. Org. Chem.*, 1998, 13 -20.
42. **Eisner, T.**, *Bioscience*, 1982, 32: 321-326.
43. **Brown Jr., K.S.**, *Nature*, 1984, 309: 707-709.
44. **Masters, A.**, *Biotropica*, 1990, 22: 298-304.

45. **Eisner, T.;** Eisner, A., *Psyche*, 1991, 98:111-118.
46. **Trigo, J.R.; Witte, L.; Brown Jr., K.S.; Hartmann, T.; Barata, L.E.S.,** *J. Chem. Ecol.*, 1992, 19: 669-123.
47. **Trigo, J.R.; Brown Jr., K.S.; Witte, L.; Hartmann, T.; Ernst, L.; Barata, L.E.S.,** *Biol. J. Linn. Soc.*, 1996, 58:9-161.
48. **Trigo, J.R.; Chemin, N.,** "Techniques in plant-insect interactions and biopesticides.", H. Niemeyer (ed.), International Foundation of Science, Stockholm, Suécia, 1996, 158-161.
49. **Dussourd, D.E.; Ubik, K.; Resch, J.F.; Meinwald, J.; Eisner, T.,** *Proc. Natl. Acas. Sci. USA.*, 1988, 85: 5992-5996.
50. **McLain, D.K.; Shure, D.J.,** *Ecol. Entomol.*, 1985, 10: 291-298.
51. **Brower, P.; Brower, J. V. Z.,** *Zoologica (NY)*, 1964, 49:137-159.
52. **Chai, P.,** *Biol. J. Linn. Soc.*, 1986, 29: 161-189.
53. **Vasconcellos-Neto, J.; Lewinsohn, T. M.,** *Ecol. Entomol.*, 1984, 9: 337-344.